

?S PN=JP 55128899

S7

1 PN=JP 55128899

?T S7/5

7/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002553893

WPI Acc No: 1980-71917C/198041

Vitreous ceramic substrate prodn. with internal copper wiring - by
metallising thermoplastic film contg. glass powder, laminating, firing
and crystallising

Patent Assignee: IBM CORP (IBM C)

Inventor: HERRON L W; MASTER R N; TUMMALA R R

Number of Countries: 009 Number of Patents: 009

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|------|----------|
| EP 16307 | A | 19801001 | | | | 198041 B |
| JP 55128899 | A | 19801006 | | | | 198047 |
| US 4234367 | A | 19801118 | | | | 198049 |
| EP 16307 | B | 19811104 | | | | 198146 |
| DE 3060057 | G | 19820114 | | | | 198203 |
| CA 1123115 | A | 19820504 | | | | 198221 |
| JP 87045720 | B | 19870928 | | | | 198742 |
| IT 1148807 | B | 19861203 | | | | 198839 |
| IT 1150089 | B | 19861210 | | | | 198842 |

Priority Applications (No Type Date): US 7923112 A 19790323

Cited Patents: US 3604082; US 3902102; US 4101952

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

| | | | | | |
|----------|---|---|--|--|--|
| EP 16307 | A | G | | | |
|----------|---|---|--|--|--|

Designated States (Regional): AT BE DE FR GB

| | | | | | |
|----------|---|---|--|--|--|
| EP 16307 | B | G | | | |
|----------|---|---|--|--|--|

Designated States (Regional): AT BE DE FR GB

Abstract (Basic): EP 16307 A

In the prodn. of a vitreous ceramic substrate with Cu-based metallisation, green films are produced using a thermoplastic organic binder (I) contg. finely-divided particles of a crystallisable glass with a crystallisation temp. below the m.pt. of Cu and a Cu-based conductive trace is formed on its surface. A laminate of a second green film on the first is heated in an atmos. of H₂ and H₂O in 10-4 to 10-6.5 ratio up to a firing temp. between the annealing temp. and softening temp. of the glass. This temp. is maintained until (I) has been decomposed and removed. The H₂/H₂O atmos. is then replaced by an inert atmos. and the laminate is heated to the crystallisation temp. of the glass for melting and crystallising the glass particles to a vitreous ceramic structure with an internal conductive trace.

The substrate is specified for use for integrated semiconductor wafers. Multilayer substrates compatible with thick film Cu technology can be produced.

Title Terms: VITREOUS; CERAMIC; SUBSTRATE; PRODUCE; INTERNAL; COPPER; WIRE; METALLISE; THERMOPLASTIC; FILM; CONTAIN; GLASS; POWDER; LAMINATE; FIRE; CRYSTAL

Derwent Class: A85; L01; L03; P73; U11; U14; V01

International Patent Class (Additional): B32B-017/00; B32B-031/24;

C03B-032/00; C03C-027/00; C04B-039/00; H01G-004/30; H01L-023/52;

H05K-003/46

File Segment: CPI; EPI; EngPI

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭55—128899

⑤ Int. Cl.³ 識別記号
H 05 K 3/46
H 01 L 23/52

庁内整理番号
6465—5F
7210—5F

④ 公開 昭和55年(1980)10月6日
発明の数 1
審査請求 有

(全 7 頁)

④ ガラス・セラミック構造の製造方法

② 特 願 昭55—3707

② 出 願 昭55(1980)1月18日

優先権主張 ③ 1979年3月23日 ③ 米国(US)
③ 23112

⑦ 発 明 者 レスター・ウイン・ヘラン
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ホープウエル・ジャンクション
・バートン・ドライブ(番
地なし)

⑦ 発 明 者 ラジ・ナビンチャンドラ・マス
ター
アメリカ合衆国ニューヨーク州

⑦ 発 明 者 ラオ・ラママハラ・タマラ
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ワッピンジャーズ・ホールズ・
スプリット・トリー・ドライブ
20番地

⑩ 出 願 人 インターナショナル・ビジネス
・マシーンス・コーポレーショ
ン
アメリカ合衆国10504 ニューヨ
ーク州アーモンク(番地なし)

④ 代 理 人 弁理士 岡田次生 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ガラス・セラミック構造の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 銅の融点よりも低い結晶化温度を有する結晶
化可能なガラスの粒子を分散させた熱可塑性有機
バインダから成る少なくとも1つのグリーン・シ
ートを形成し、

上記グリーン・シートの表面上に、銅を含む導
体を形成するための組成物のパターンを形成し、

上記パターンを有するグリーン・シート上に別
のグリーン・シートを重ねて上記パターンをその
間にはさみ込み、

上記重ねられたシートを積層し、

上記積層体を、炭素に関しては酸化的で且つ銅
に関しては非酸化的な組成比の水素と水蒸気の雰
囲気中で、上記ガラスの徐冷温度と軟化温度との
間の範囲内のバインダ燃焼温度で、上記バインダ
を分解するに十分な時間加熱し、

上記雰囲気の不活性雰囲気で置き換え、

(1)

上記積層体を上記ガラスの結晶化温度まで加熱
し上記ガラス粒子を融合及び結晶化し、内部に銅
を含む導体のパターンを有するガラス・セラミッ
ク構造を形成する工程を含む。

ガラス・セラミック構造の製造方法。

(2) 上記水素と水蒸気の比が $H_2 / H_2O = 10^{-4}$
乃至 $10^{-0.5}$ である特許請求の範囲第(1)項記載の
製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体又は集積回路チップを載せるた
めのガラス・セラミック基板支持体、より具体的
には焼結されたガラス・セラミック絶縁体及び銅
を含む導体パターンから成る厚膜で内部接続され
た多層基板の製造に関する。また本発明は結晶化
可能ガラスの粉末及び銅の微細な粉末を含む導体
インク(又はペースト)を用いて出発し、いわゆ
る「積層グリーン・シート」技術によつて、銅の
融点より低い焼成温度でそのような基板を製造す
るための工程及び材料に関する。基板は半導体チ
ップ、コネクタ・リード、キャパシタ、抵抗体、

(2)

カバー等を取り付けるための端子パッドを持つように設計してもよい。埋め込み導体レベル間の相互接続はいわゆるパイア(via)により得ることができる。これは、積層前に形成された各々のガラス-セラミック層の孔を金属ペーストで充填して作ったもので、焼成すると焼結された稠密な銅の金属相互接続になる。

本発明の1つの目的は、銅を含みセラミックと共に焼成可能な厚膜回路と適合する多層ガラス-セラミック基板の製造である。

本発明の他の目的は、銅を含む導体の内部パターンを含むガラス-セラミックの多層基板の製造方法を与える事である。

本発明の他の目的は、チップを取り付けるために銅を含む導体が基板支持体内の種々のレベルに設けられた、半導体部品チップ用の多層ガラス-セラミック基板支持体の製造方法を与える事である。

多層レベル・セラミック回路構造を用いると高いパッケージング密度が達成可能なので、半導体集積回路及びその他のパッケージングに関して電

(3)

に必要なように、パイア・ホール又はフィードスルー・ホールを形成されていてもよい。必要な数の構成グリーン・シートが必要な順序で互いに整合するように積み重ねられる。次にグリーン・シートの積み重ねは隣接する層間の結合が電気伝導体形成パターンによつて分離しないようにするために、必要な温度及び圧力で圧縮される。その後積層グリーン・シートは、バインダを追い出しセラミック及び金属微粒子を焼結して内部に所望の導体パターンを持つセラミック誘電体構造にするために焼成される。

アルミナ(Al_2O_3)は、その卓越した絶縁性、熱伝導性、安定性及び強度により、そのような基板の製造のために選択される材料として広く受け取られている。けれども種々の高性能の応用には、アルミナの比較的高い誘電率(約10)がかなりの信号伝搬遅延及び雑音を必然的に伴う。アルミナの別の欠点はシリコン半導体チップ(約 $25 \sim 30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)と比べて比較的高い熱膨張係数(約 $65 \sim 70 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)である。これ

(5)

特開昭55-128899(2)

子産業において多層セラミック構造は広範に受け入れられている。例えば米国特許第3379943号、第3502520号及び第4080414号を参照されたい。

一般にそのような従来のセラミック構造は、セラミック微粒子、熱可塑性ポリマー(例えばポリビニルブチラル)及び溶媒を混合したセラミック「ペイント」から作られたセラミック・グリーン・シートから形成される。このペイントはセラミック・シート又はスリップの形に成形又は塗布され、次に溶媒が揮発されて硬化した自己支持的で柔軟なグリーン・シートを与える。グリーン・シートは最終的には焼成され、樹脂を追い出しセラミック微粒子を焼結して稠密なセラミック基板になる。

多層構造を製造する時、所望の多層構造の構成層である必要なグリーン・シート上に電気伝導体形成用組成物が(スプレー、ディッピング、スクリーニング等によつて)特定パターンに被着される。構成シートは、最終構造のレベル間相互接続

(4)

はある場合に、特にシリコン・チップがはんだ相互接続で基板に結合される場合に、何らかの設計及び信頼性の考慮を生じさせる。

また別の欠点は市販のアルミナの高い焼結温度(約 1600°C)である。これは共に焼結する事のできる導体材料の選択を、タングステン、モリブデン、白金、パラジウム又はこれらの金属の相互の組合せ又はこれらの金属と他の金属の組合せのような耐火金属に制限し、金、銀、銅のような良好な導体の使用をアルミナの焼結温度に達する前にそれらが溶解するという理由で排除している。

多層ガラス-セラミック構造は特開昭54-4048に開示されている。この構造はアルミナ・セラミック構造の欠点を除去している。この多層ガラス-セラミック構造は低い誘電率を特徴とし、金、銀、銅の厚膜回路と適合しそれらと共に焼結可能である。

上記特許出願に開示された2つの型のガラス-セラミックの内の1つは主要な結晶相として β -リチア輝石、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ を有し、他方は

(6)

主要な結晶相として重曹石、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 、を有する。これらの焼結されたガラス-セラミックの共通の特徴は 1000°C よりも低い温度でのすぐれた焼結可能性と結晶化である。

しかし銀はエレクトロ・マイグレーションの問題を起こす傾向を有し且つガラス-セラミック中に拡散する疑いのある事が見い出された。

金のメタラジー（約 $7.5 \mu\Omega\text{cm}$ の抵抗率）を使えば良好なガラス-セラミック基板が作られるが、しかし金は甚だ高価である。従つて実用的経済的な代替物として銅に選択が限定される。又合金化は抵抗率の増加という欠点を招くであろう。

銅の使用は厚膜技術において比較的新しい。銅の酸化可能性のため多層構造は還元性もしくは中性の雰囲気中で焼結する必要がある。しかし還元性雰囲気は付着の問題を生じさせる可能性があるので、中性雰囲気が好ましい。予備焼成されたアルミナ基板上の銅厚膜を焼結するための典型的な工業的サイクルは、 $50 \sim 70^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で $900 \sim 950^\circ\text{C}$ の焼成もしくは焼結温度に加熱し

(7)

に焼結されない黒色もしくは黒っぽい基板が得られる。この色は一般に炭素残留物から生じるものとされている。

湿つた及び乾燥した窒素、湿つた及び乾燥したフォーミング・ガスを含む種々の中性もしくは還元性の雰囲気を用い、そして（揮発性の生成物を捕獲しないように）ガラス-セラミックの融合温度より低い温度に長時間保持すると共に、酸化銅形成による大きな体積変化を伴わずに炭素を酸化し形成された酸化銅を銅に還元する目的で空気とフォーミング・ガスを交代させるようにした場合も種々の問題があつた。

何らかの分別（fractionation）の機構、例えばアンジップング（unzipping）、加水分解等）によつて炭素質残留物が残らないように燃焼させ、基板を黒くさせないポリマ・バイнда系を開発する試みは、良好な燃焼特性を持つにもかかわらず他の付随的欠点を生じた。例えばポリオメチルスチレン及びポリイソブチレンは劣つた膜形成剤である事が見い出された（例えば劣つ

(9)

特開昭55-128899(3)

ピーク温度で15分間保持しその後 $50 \sim 70^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却する事である。

多層ガラス-セラミック構造の製造において、バイндаの使用に困難が生じ得る。即ち従来の処理方法では任意に使用できたバイндаの使用が不可能になるかもしれないのである。例えばポリビニルブチラル・バイндаは 1150°C 以下の非酸化雰囲気中では容易に完全に燃焼しない事が見い出されている。又バイнда除去に関して全てのバイнда残留物が除去されるまでガラス-セラミック部材が多孔質のままである必要がある。

ガラス-セラミック及び銅メタラジーを使用する場合、バイнда除去のための最大温度は約 $800^\circ\text{C} \sim 875^\circ\text{C}$ におけるガラス微粒子の融合のためにそれよりもずつと低くなる。つまり、もしガラスが融合すると残留バイндаがガラス質の部材中に捕獲されるからである。又窒素又は他の任意の中性もしくは還元性雰囲気はガラス融合温度例えば $800^\circ\text{C} \sim 875^\circ\text{C}$ 以下でのバイнда除去を困難にする事も見い出されている。その結果完全

(8)

なグリーン・シートを形成する）。ポリオキシメチレン、ポリエチレン及びポリプロピレンは通常の好ましい溶媒に適度に溶けないので突き出る（extrude）事が見い出され且つ適当な燃焼特性を持たなかつた。

本発明によれば特定の比の水素（ H_2 ）と水蒸気（ H_2O ）との混合物が、焼成されたポリマーの炭素含有残留物を酸化し一方銅に関しては還元性から中性の条件を維持するために使う事が出来るのが発見された。従つてこの概念に基づいてガラス-セラミック/銅多層基板からポリマー・バイнда（例えばポリビニルブチラル）を除去する工程が開発された。この工程は、内部に銅形成パターンを有する生の（green）ガラス-セラミック層の積層アセンブリを $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気中で $1 \sim 3^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で（ガラスの徐冷温度と軟化温度の間の範囲内にある）バイнда燃焼温度 $785 \pm 10^\circ\text{C}$ まで加熱し、ポリマー材料を燃焼させるために $3 \sim 5$ 時間保持し、次に雰囲気を窒素（ N_2 ）に変え、捕獲もしくは分解された水を除去

(10)

するために約0.5時間保持し、次に窒素中で1〜3℃/分の速度で約930〜970℃の焼結温度まで加熱し、この温度で2時間保持するステップを含む。焼結温度への加熱の間、1実施例では雰囲気中の H_2/H_2O 比が400℃における 10^{-6} から焼結温度における 10^{-4} まで連続的に変化する。一般に H_2/H_2O 比の変化は雰囲気を銅に対して少し還元性に保ち炭素に対して常に高度に酸化的に保つものである。多層ガラス-セラミック構造に関してこの焼成サイクルは、銅を還元状態に保ちながらバインダを完全に除去し、良好な金属銅を持つ白い基板を作る事が見いだされた。第1図は銅、炭素とそれらの酸化物の間の平衡曲線を示し、これは正しい比の H_2 と水蒸気との混合物が銅に関しては還元性乃至中性の条件を保ちながら炭素を酸化するのに使える事を示す。

バインダ除去温度即ち焼結温度を 785 ± 10 ℃に選ぶ理由は2つある。前に示したように、使用される結晶化可能ガラスはバインダ除去温度即ち焼結温度でバインダの完全な除去を可能にする

(11)

図に示されるように、積層された生のガラス-セラミック構造は H_2/H_2O 雰囲気に切換わる前に約200℃まで不活性雰囲気(例えば N_2)中で前加熱することができる。

第4図は加熱時に必要な処理条件を保つために H_2/H_2O 比をモニタし連続的に変化させる事を単純化した典型的な変型焼成スケジュールを説明している。(例えばポリビニルブチラルについての)熱重量分析及び加熱段階の研究は、窒素中で殆どのバインダ劣化及び/又は除去が約700〜800℃で起きる事を示している。そのような劣化の利点は基板が結晶化可能ガラスの融合温度以下の温度で焼成でき、それに続いて残留バインダを除去するために H_2/H_2O 雰囲気に切り換えられる事である。従つて 785 ± 10 ℃の焼成温度で使われる H_2/H_2O の特別な比(例えば 10^{-4})だけしか必要でない。従つて必要な雰囲気制御及び製造価格の両者を減少させることによつて工程が単純化される。

強度(破壊係数、熱膨張率)及び誘電率等のガ

(13)

特開昭55-128899(4)

ために多孔質でなければならない。この温度における多孔性は又上記温度の保持期間の終了時近くにガラス中に存在する捕獲もしくは分解された水分を容易に除去する事も可能にする。

バインダ除去時間-温度窓(window)は炭素の酸化と結晶化可能ガラスの粘性流動特性との考察から決定された。これは第2図に示されている。グラフから温度が低過ぎる(例えば750℃)と炭素除去のために禁止的に長い時間がかかり、一方保持温度が高過ぎる(例えば830℃)とガラスの細孔が閉じる時に水分及びバインダ残留物を捕獲するであろう。分解された水はガラス結晶成長の間に排斥されるので、(細孔の閉じた後)それは残留した炭素を酸化し酸化炭素及び水素を形成して基板が膨張もしくは最悪の場合は爆発する原因になる。このブローティングという、焼結時にガラス-セラミック部材が収縮する代わりに膨張する現象は、第3図に示されるような典型的な焼成スケジュールによつて説明されるような本発明による処理工程で避けることができる。第3

(12)

ラス-セラミックの性質は H_2/H_2O 雰囲気によつて悪影響を受けるであろうという事が普通予測されるであろう。しかし本発明で定められた焼成スケジュールに従う事によつてガラス-セラミック中のいかなる分解された水も(例えば785±10℃の)の保持期間の終りに除去される。その結果 H_2/H_2O 雰囲気中で焼成されたガラス-セラミックの性質は、以下説明するように空気中で焼成されたガラス-セラミックの性質よりも劣らない。

ガラス#12の組成(重量パーセント)は次の通りである。

| | | | |
|--------------------------------|------|-------------------------------|-----|
| SiO ₂ | 52.5 | P ₂ O ₅ | 1.5 |
| MgO | 22.0 | B ₂ O ₃ | 0.5 |
| Al ₂ O ₃ | 22.0 | ZrO ₂ | 1.5 |

本発明による焼成後、

$$\text{破壊係数} = 210 \text{ MN/m}^2 \text{ (メガ・ニュートン/㎡)}$$

(14)

$$\text{熱膨張率} = 18 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$$

$$\text{誘電率} = 5.0 (1000 \text{ Hz で})$$

普通に焼成できる銅ペースト（例えば融解されたペーストである Electro-Science Lab. #2310 及び反応的に結合されたペーストである Electro-Science Lab. #2311）は $2.25 \sim 4 \mu\Omega\text{-cm}$ の抵抗率を持つ。この銅は普通比較的酸素のない雰囲気（30 ppm）中で焼成される。抵抗率は $230 \mu\text{m}$ 幅、 $23000 \mu\text{m}$ 厚さ、平均厚み $5.25 \mu\text{m}$ の線で測定された。 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気中で焼成された後に得られた抵抗率は $2.0 \pm 0.2 \mu\Omega\text{-cm}$ であった。

付着測定はいわゆる「引っぱりテスト」によつて行なわれた。このテストで、本発明に従つて焼成された（組成 #12 のガラスから形成された）基板上的銅メタラジー（例えば Electro-Science Lab. ペースト #2310）のパッドに接触ピンが $62 \text{ Pb} / 36 \text{ Sn} / 2 \text{ Ag}$ を用いて 180°C で数秒間ではんだ付けされた。ピンは

(15)

ガラス #11

| | | | |
|-------------------------|------|------------------------|-----|
| SiO_2 | 52.5 | P_2O_5 | 2.0 |
| MgO | 22.0 | B_2O_3 | 1.0 |
| Al_2O_3 | 22.0 | ZrO_2 | 2.0 |

ガラス #12

| | | | |
|-------------------------|------|------------------------|-----|
| SiO_2 | 52.5 | P_2O_5 | 1.5 |
| MgO | 22.0 | ZrO_2 | 1.5 |
| Al_2O_3 | 22.0 | B_2O_3 | 0.5 |

ガラス #14

| | | | |
|-------------------------|------|------------------------|-----|
| SiO_2 | 52.5 | P_2O_5 | 2.0 |
| MgO | 22.0 | B_2O_3 | 1.0 |
| Al_2O_3 | 22.0 | ZnO | 1.0 |

ガラス #16

| | | | |
|-------------------------|------|------------------------|-----|
| SiO_2 | 52.5 | B_2O_3 | 1.0 |
| MgO | 23.5 | SnO_2 | 2.0 |
| Al_2O_3 | 21.0 | | |

この各々は $785 \pm 10^\circ\text{C}$ のバインダ燃焼温度を有する。

(17)

特開昭55-128899(5)

$760 \mu\text{m}$ の直径の頭部を有し、パッドは直径が $1520 \mu\text{m}$ であった。 $560 \mu\text{m}$ / 分の引っぱり速度は引っぱり力の値に何ら重要な偏差を生じさせなかった。1組の測定は 4.4 kg の平均を与え、他の組の測定は 516 kg という力の値を与えた。殆どの故障は銅-ピン境界で生じ、ある例ではガラス-セラミックが銅パッドの下で破損し持ち上げられた。

上述の工程は、ガラスの結晶化温度が銅の融点より約 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 低い多種多様なガラス-セラミック/銅基板に対して修整され得る。そのようなガラスの例は上記特開昭54-4048に開示されている。例えばその組成は重量パーセントで次のようなものがある。

(16)

ガラス #10

| | | | |
|-------------------------|------|------------------------|-----|
| SiO_2 | 50.6 | P_2O_5 | 2.0 |
| MgO | 24.2 | B_2O_3 | 2.0 |
| Al_2O_3 | 21.2 | | |

このガラスはその低い融合温度によりバインダ燃焼のために $720 \pm 10^\circ\text{C}$ でまで加熱できる。

多層基板製造工程は次に説明する基本工程を含む。

工程 1 : 選ばれた結晶化可能ガラス（特にこの例に関して #12 のガラス）のカレットが $2 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒子サイズに摩砕される。摩砕は2段階で行なう事ができる。 400 メッシュ粒子サイズまで予備的な乾式又は湿式の摩砕を行ない。適当な有機バインダ及び溶媒と一緒に平均粒子サイズが $2 \sim 7 \mu\text{m}$ まで減少し成形可能なスラリー又はスリップが得られるまでさらに摩砕が行なわれる。所望の粒子サイズが得られるまで、バインダ及び溶媒の媒体中でカレットを長時間摩砕する単一の工程も可能である。

(18)

る。後者の場合大き過ぎる粒子を除くために通過工程が必要である。

例えば適当なバインダとしては、ジプロビルグリコールジベシゾエート、(例えば Tennessee Products and Chemical Corp. のベンゾフレックス可塑剤)等の可塑剤を添加したポリビニルブチラル樹脂がある。他の適当なポリマーはポリビニルホルマール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂の選択されたもの、等である。同様に他の適当な可塑剤例えばフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル等も使用できる。

容易に蒸発可能な溶媒を加える目的は1つはバインダが各ガラス粒子を被覆する事を可能にするように最初にバインダを溶解する事、第2に良好な成形可能性を与えるためスリップもしくはスラリーの粘性弾性を調整する事である。この例の目的のために特に効果的な溶媒は米国特許第4104345号の二重溶媒系、特に二重メタノール/メチルイソブチルケトン(1/3の重量比)溶媒系である。

(19)

クが十分に流動して導体パターンを封じ込めるようなものであるべきである。

工程7 : バインダを除去するために焼結温度まで積層体を焼成し、ガラス粒子を焼結又は融合させ、同時に金属粒子を密度の高い銅線及びパイアに焼結しながら結晶化によつてガラスセラミックに変換する。

典型的な焼成スケジュールが第3図に示されている。この例ではグリーン積層体は約200℃の温度に至るまで約1.5時間窒素雰囲気中で2.15℃/分の速度で予備加熱される。200℃の地点で窒素は体積比10^{-0.5}のH₂/H₂O 雰囲気中で置換される。加熱は約450℃まで持続する。加熱速度はこの時約2.9℃/分に増加し、加熱は約780℃の保持温度まで持続する(例えば約2時間)。780℃の保持温度で約6時間経過した後、H₂/H₂O 雰囲気は窒素雰囲気に切り換えられ、さらに約0.5時間780℃の温度が維持される。この時点で約2.1℃/分の速度で再び温度が上昇し(ガラス#12については約960℃の)ガラ

(21)

特開昭55-128899(6)

工程2 : 工程1のように準備されたスリップもしくはスラリーは通常の技術に従つて、好ましくはドクター・ブレード技術によつて(例えば、約200~250μmの厚さの)グリーン・シートに成形される。

工程3 : 成形されたシートは必要な大きさに切り揃えられ、必要な位置にパイア・ホールがパンチされる。

工程4 : 銅のメタライズ用ペースト(例えば Electro-Science Lab. #2310)が各シート、パイア・ホールに注入される。

工程5 : 適当な銅ペーストもしくはインク(たとえば Electro-Science Lab. #2310)が次に工程4の各グリーン・シート上に必要な導体パターンにスクリーン印刷される。

工程6 : 工程5で準備された複数のシートが積層プレス中で位置を合せて積層される。

積層に用いられる温度及び圧力は、(1) 各グリーン・シートが互いに接着してモノリシックなグリーン基板を作り、且つ(2) グリーン・セラミン

(20)

スの結晶化温度に至る。この温度は約2時間維持され、その後温度は約38℃/分の速度で下降する。

H₂/H₂O 雰囲気中の9.5時間の持続期間中その体積比は10^{-0.5}から10⁻⁴まで連続的に増加される。

第4図は単純化された処理方式を説明する。焼成スケジュールは以下の点を除けばほぼ同じである。(1) 当初の窒素雰囲気がバインダ燃焼温度(例えば780℃)に至るまで維持され、その時点で雰囲気は体積比10⁻⁴のH₂/H₂O に切り換えられる。(2) この比はバインダ燃焼期間(例えば6時間)中は一定に保たれ、その後窒素雰囲気に切り換えられさらに半時間H₂O を追いつくために保持温度(780℃)で加熱が続けられる。そしてガラスの結晶化温度で保持期間中加熱される。

4.図面の簡単な説明

第1図はH₂/H₂O 雰囲気中での銅、炭素とその酸化物との間の平衡曲線の図、

(22)

第2図は H_2/H_2O 雰囲気中でのガラスセラミック・グリーン・シートのバインダ除去とブローテイングを示す図、

第3図は本発明の一実施例による焼成スケジュールを示す図、

第4図は本発明の別の実施例による焼成スケジュールを示す図である。

出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンス・コーポレーション

代理人 井理士 岡 田 次 生
(外1名)

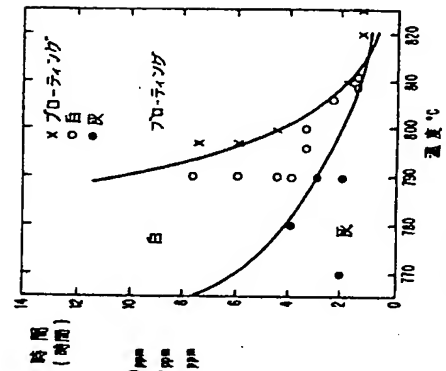


FIG. 2

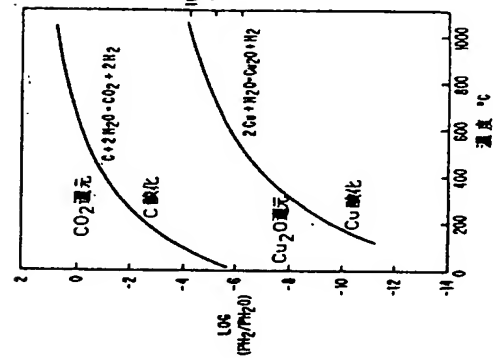


FIG. 1

(23)

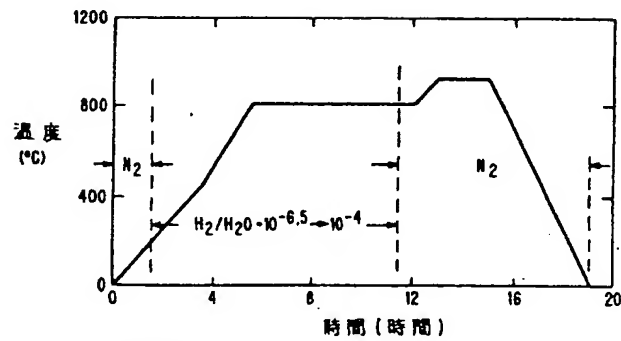


FIG. 3

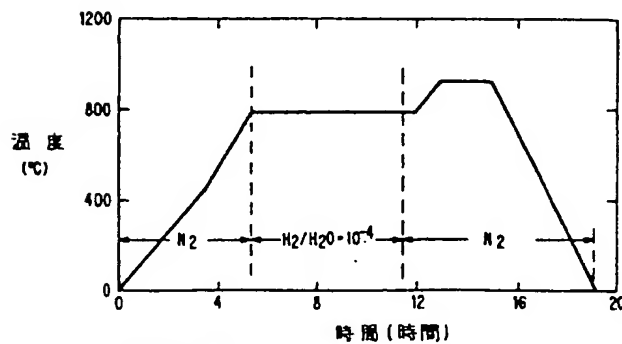


FIG. 4